

Pengaruh Suhu Reaksi Alkoholisis Terhadap Derajat Polimerisasi *Alkyd Resin* Termodifikasi Minyak Jagung

¹Jayanudin, ²Rochmadi, ³Arief Budiman

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa

^{2,3}Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Gajah Mada

E-mail: jaya_hisyam@yahoo.com

Abstract

Produced alkyd resins are widely used in paint and coatings industry. Alkyd resin is made by reacting the polyhydric alcohol, monobasic fatty acids and polybasic acids. The purpose of this research is to determine the degree of polymerization based on the difference in temperature of alcoholysis.

Alkyd resin is produced in two-stage processes. The first stage is alcoholysis reaction of corn oil with glycerol in batch reactor at temperature of 220°C-260°C with the equivalent ratio $[OH/COOH] = 1.5$ for 3 hours. After that, the temperature is lowered to 140°C. The second stage is esterification reaction, between the first stage product and maleic anhydride. The temperature of esterification is 160°C, 180°C and 200°C. Samples are taken every 15 minutes for total of 75 minutes, and is analyzed OH content using the method of uncatalyzed acetic anhydride.

Based on the research result, degree of polymerization is linear to the temperature of alcoholysis. The highest degree of polymerization obtained from the alcoholysis temperature 260°C and esterification temperature 180°C is 1.418

Key words: Alcoholysis, Alkyd Resin, Degree of Polymerization, Corn Oil, Maleic Anhydride

Pendahuluan

Alkyd resin merupakan bagian dari produk polimer dengan proses polimerisasi kondensasi. *Alkyd resin* banyak digunakan dalam industri cat, *coating*, serta pembentukan film (Sandler, 1994). *Alkyd* juga sangat penting untuk bahan pengikat tinta, kegunaan yang lain termasuk dempul, bahan perekat (Jones, 1983). Industri cat mempertimbangkan ekspansi dalam mengembangkan *alkyd resin* di industri *automobile*, stasion tenaga nuklir, dan *coating* anti korosi (Hlaing dan Oo, 2008).

Penggunaan minyak untuk memproduksi *alkyd resin* memberikan efek sangat besar dalam hasil akhir dari *alkyd resin* yang sesuai dengan pemanfaatannya, sehingga banyak penelitian yang menggunakan minyak nabati dalam memodifikasi *alkyd resin* seperti : minyak kedelai, minyak biji bunga matahari, minyak biji karet, minyak biji tembakau, minyak dedak padi, minyak jagung, minyak safflower, minyak biji rami, minyak biji kapuk, dll.

Alkyd resin terbentuk dari reaksi poliesterifikasi yang merupakan salah satu jenis reaksi polimerisasi antara asam karboksilat dengan alkohol. Jika setiap molekul pereaksi mengandung dua gugus fungsional maka akan terbentuk polimer rantai linier. Polimer jaring (*network*) dapat terbentuk jika salah satu atau kedua pereaksi mempunyai lebih dari dua gugus fungsional. Dalam hal ini, poliesterifikasi gliserol dan *maleic anhydride* merupakan polimerisasi antara gugus-OH dan gugus -COOH. Oleh karena itu

struktur cabang dapat terbentuk. Selama reaksi berlangsung ukuran polimer cabang semakin bertambah dan kejadian ini meningkatkan kebolehterdapatnya polimer pada molekul polimer lainnya, sehingga terbentuk polimer bersambung silang.

Stoye dalam Ogunniyi dan Odetoeye (2007) menyebutkan bahwa metode pembuatan *alkyd resin* terbagi menjadi dua. Metode pertama adalah proses satu tahap, dimana *alkyd* modifikasi minyak dibuat dengan reaksi polimerisasi kondensasi antara asam lemak atau minyak, *polyhydric alcohol* dan *dibasic acid* atau *anhydride*. Metode kedua adalah proses dua tahap. Tahap pertama minyak direaksikan dengan gliserol menghasilkan monogliserida, selanjutnya direaksikan dengan *dibasic anhydride* membentuk *alkyd resin*. Pada penelitian ini menggunakan metode dua tahap dan tanpa menggunakan katalis yaitu tahap pertama adalah reaksi alkoholisis dan tahap kedua adalah reaksi esterifikasi. Suhu yang digunakan untuk kedua reaksi tersebut berbeda, karena pada reaksi alkoholisis dibutuhkan suhu yang tinggi yaitu 220°C – 260°C sedangkan suhu pada reaksi esterifikasi adalah rendah karena titik didih dari *maleic anhydride* adalah 202°C, jadi reaksi esterifikasi tidak melebihi suhu 200°C.

Laju polimerisasi akan menurun ketika gugus-gugus fungsional dikonsumsi, dengan demikian berat molekul polimer tersebut sedikit demi sedikit akan semakin bertambah, bahkan pada level-level konversi

yang tinggi dan akan terus bertambah hingga konsentrasi gugus-gugus ujung yang reaktif menjadi semakin rendah yang tidak memungkinkan lagi berlangsungnya reaksi dengan laju yang cukup.

Reaksi alkoholisis sangat berpengaruh dalam produk alkyd resin, jika reaksi alkoholisis berhasil memperoleh monogliserida maka alkyd resin yang dihasilkan akan berantai linier, sedangkan jika gagal alkyd resin yang dihasilkan akan cepat keras atau ikatan polimernya adalah cross link (atau ikat silang).

Panjang rantai polimer dan berat molekul berkaitan dengan derajat polimerisasi yang menyatakan jumlah unit-unit strukturnya. Penelitian ini akan membahas pengaruh suhu alkoholisis pada penentuan derajat polimerisasi berdasarkan penurunan konsentrasi hidroksil pada reaksi esterifikasi terhadap waktu.

Landasan Teori

1. Alkyd resin

Dalam kehidupan sehari-hari kita tidak bisa lepas dari bahan polimer mulai dari peralatan rumah tangga sederhana sampai teknologi canggih. Beberapa tahun yang lalu konsumen mulai beralih menggunakan cat dan *coating* yang ramah lingkungan karena *alkyd resin* sintetis yang merusak lingkungan. Hal ini terkait dengan isu lingkungan mengenai emisi organik solven yang menguap dan masalah daur ulang pada pembuangan limbah dari resin yang hancurnya sangat lama (Ikhuoria, et al., 2007).

Pengertian secara terminologi dari *alkyd resin* setiap tahun berubah sehingga dapat membingungkan, ASTM mendefinisikan *alkyd* sebagai resin sintetis terbuat dari *polyhydric alcohol* dan *polybasic acid* yang dimodifikasi dengan minyak nabati atau asam lemak (ASTM vol 601 D16-82a dalam Jones, 1983).

Fisher dan Hayward (1998) menerangkan bahwa proses pembuatan *alkyd resin* ada dua metode yaitu :

1. Proses Monogliserida

Proses monogliserida adalah proses pembuatan *alkyd resin* dimana minyak nabati direaksikan dengan *polyol* yang dipanaskan bersama dengan katalis seperti timbal, sodium, calcium atau zink. Reaksi antara trigliserida (minyak nabati) dengan gliserol (*polyol*) disebut dengan reaksi alkoholisis yang menghasilkan monogliserida, setelah monogliserida terbentuk dapat langsung direaksikan dengan *polybasic acid* atau *anhydride*.

2. Proses Fatty Acid (Asam Lemak)

Pada metode ini asam lemak, *polyol* (gliserol, atau pentaerythritol) dan *polybasic acid* atau *anhydride* (*maleic anhydride*) dimasukkan bersama tidak perlu membentuk monogliserida. Proses ini membutuhkan proses ekstra dan biaya yang lebih mahal karena asam lemak terlebih dahulu dipisahkan dari minyak, tetapi metode ini membutuhkan waktu yang lebih singkat karena prosesnya hanya satu tahap.

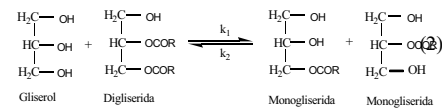
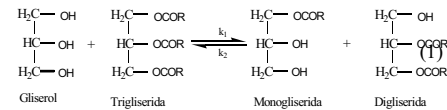
Jones (1983) menerangkan lebih jelas tentang *alkyd resin*

Type monomer	Terminologi
Polyol	$\left. \begin{array}{l} \text{polyester} \\ \text{resin} \end{array} \right\} \text{alkyd resin} \left\{ \begin{array}{l} \text{Modifikasi} \\ \text{Alkyd resin} \end{array} \right.$
Polybasic acid	
Asam lemak	
Dan lainnya	

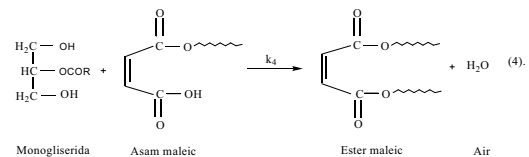
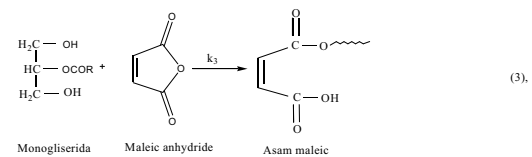
Pada penelitian ini metode yang digunakan adalah proses monogliserida, dimana minyak yang digunakan adalah minyak jagung dengan polibasic acidnya adalah *maleic anhydride*. Pendekatan mekanisme reaksi tersebut dapat ditulis sebagai berikut (air dianggap menguap semua).

Mekanisme reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :

1. Reaksi alkoholisis antara gliserol dan minyak jagung (trigliserida).

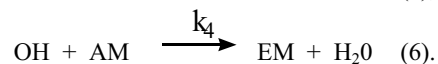
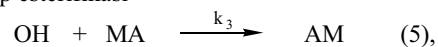


2. Reaksi esterifikasi antara *maleic anhydride* dan monogliserida membentuk *alkyd resin* (ester maleic) yang menghasilkan produk samping air (H_2O) dalam jumlah kecil yang akan teruapkan



Reaksi 3 dan 4 dapat disederhanakan sebagai berikut :

Tahap esterifikasi



Dimana :

MA = *Maleic Anhydride*

AM = Asam *Maleic* (Asam karboksilat)

EM = Ester *Maleic*

OH = Hidroksil

Persamaan-persamaan diatas diselesaikan dengan metode Runge Kutta, yang memerlukan kondisi batas (BC = boundary condition) yaitu :

Tahap esterifikasi

$$\frac{dC_{OH}}{dt} = k_3 C_{OH} C_{MA} + k_4 C_{OH} C_{AM} \quad (7),$$

$$\frac{dC_{MA}}{dt} = k_3 C_{OH} C_{MA} \quad (8),$$

$$\frac{dC_{AM}}{dt} = k_3 C_{OH} C_{MA} - k_4 C_{OH} C_{AM} \quad (9),$$

$$\frac{dC_{EM}}{dt} = k_4 C_{OH} C_{AM} \quad (10).$$

dengan kondisi batas (BC = boundary condition) :

$$t = 0$$

$$C_{OH} = C_{OH0}$$

$$C_{TMA} = C_{MA0}$$

$$C_{AM} = C_{EM} = 0$$

Persamaan (7) sampai (10) diselesaikan secara numeris dengan metode Runge Kutta. Data-data yang diperoleh pada penelitian ini berupa data kadar gugus hidroksil sisa versus waktu pada berbagai suhu

2. Derajat Polimerisasi

Derajat dinyatakan sebagai jumlah total unit-unit struktur, termasuk gugus fungsi, dan berhubungan dengan panjang rantai dan berat molekul. Rantai-rantai polimer selalu mempunyai panjang yang bervariasi (kecuali untuk beberapa polimer alam) biasanya dinyatakan dalam derajat polimerisasi rata-rata (Stevens, 1989).

Carother telah mengembangkan suatu persamaan sederhana untuk menghubungkan dengan persen konversi monomer. Jika dianggap bahwa ada N_0 molekul awal dan N molekul (total) setelah periode reaksi tertentu, maka jumlah molekul yang bereaksi adalah $N_0 - N$. konversi reaksi p dinyatakan dengan persamaan :

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad (11)$$

Atau persamaan yang digunakan oleh Bobalek dan Chiang (1964) dan Bobalek et al (1964) dengan persamaan sebagai berikut :

$$p = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (12)$$

dimana C_0 dan C adalah konsentrasi awal dan konsentrasi setelah waktu tertentu. Derajat polimerisasi dapat dihitung menggunakan persamaan :

$$\overline{DP} = \frac{1}{1 - p} \quad (13)$$

Konversi monomer juga dapat ditentukan juga dari penurunan konsentrasi

Metodologi

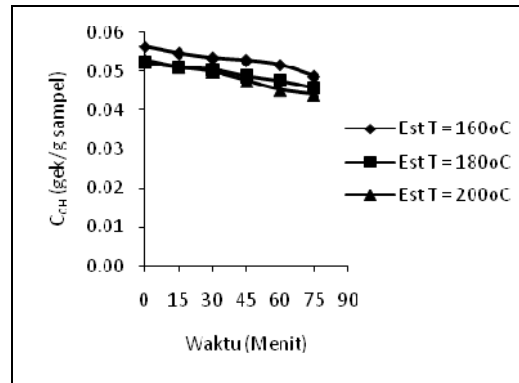
Tahap pertama adalah reaksi antara minyak jagung dan gliserol dengan rasio equivalent $[OH/COOH] =$

1,5 dalam reaktor batch pada suhu 220°C - 260°C selama 3 jam, suhu dan kecepatan pengadukan dipertahankan tetap dengan mengatur regulator (Jayanudin, 2009). Tahap akhir reaksi alkoholisis yaitu setelah waktu 180 menit dianalisa juga kadar hidroksilnya. Tahap kedua adalah mencampurkan *maleic anhydride* ke dalam reaktor batch yang berisi minyak jagung dan gliserol pada tahap satu dengan perbandingan molar gliserol : *maleic anhydride* adalah 3:2. Pada waktu mencampurkan *maleic anhydride* suhu proses diturunkan menjadi 140°C kemudian dinaikkan secara perlahan sampai suhu 160 °C, 180°C dan 200°C, setelah itu sampel diambil setiap 15 menit sampai 75 menit, untuk dianalisa kadar gugus OH- nya dengan metode asetat anhidrida tanpa katalis.

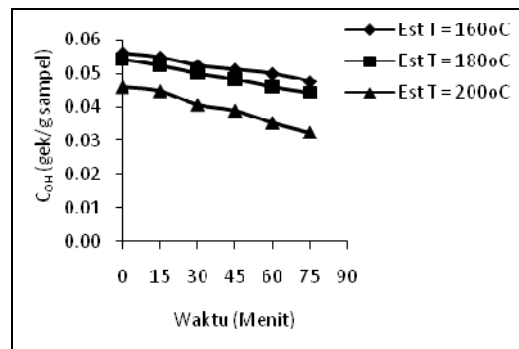
Hasil dan Pembahasan

a. Pengaruh suhu reaksi esterifikasi terhadap konstanta kecepatan reaksi pada berbagai suhu alkoholisis

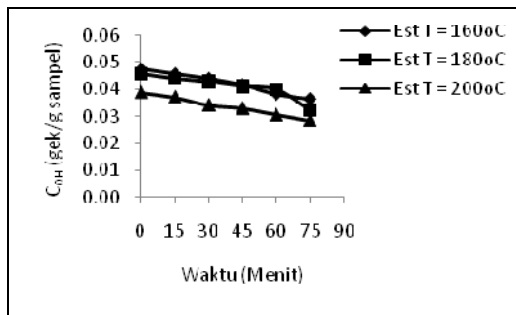
Hasil penelitian pengaruh suhu reaksi esterifikasi terhadap konsentrasi hidroksil sisa (C_{OH}) pada berbagai suhu reaksi alkoholisis dapat ditunjukkan pada Gambar 1.



(a)



(b)



(c)

Gambar 1. Pengaruh suhu reaksi esterifikasi terhadap penurunan konsentrasi hidroksi (COH) pada suhu alkoholisis (a) 220°C, (b) 240°C dan (c) 260°C

Pada reaksi esterifikasi secara umum diperoleh konsentrasi hidroksil yang lebih kecil dari reaksi alkoholisis 220°C dan 240°C dengan suhu esterifikasi yang sama seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1. Hasil ini menandakan jumlah monogliserida hasil reaksi alkoholisis sangat mempengaruhi jumlah konsentrasi hidroksil yang dihasilkan. Jika jumlah monogliserida semakin besar maka jumlah gugus hidroksil semakin banyak sehingga akan meningkatkan jumlah tumbukan antara gugus hidroksil dengan molekul-molekul *maleic anhydride* yang terjadi dalam satuan volum campuran reaksi tiap detik dan akan memperbesar kecepatan reaksinya.

Kecepatan reaksi dapat ditentukan dengan mengukur kecepatan pengurangan reaktan dalam campuran, peningkatan suhu akan meningkatkan faktor energi sehingga fraksi tumbukan yang energi tumbukannya lebih besar dari sejumlah energi aktivasi (Solomons, 1983). Peningkatan suhu pada reaksi esterifikasi membuat gerakan molekul hidroksil semakin cepat sehingga kemungkinan terjadinya tumbukan dengan molekul *maleic anhydride* semakin besar.

Alkyd resin yang dihasilkan dari reaksi alkoholisis pada suhu 260°C mengalami peningkatan viskositas dengan cepat terutama pada reaksi esterifikasi pada suhu 180 dan 200°C, hal ini disebabkan karena terjadinya reaksi dengan grup hidroksil sekunder. Aigbodian dan Okieimen (2001) menyatakan ketika grup hidroksil sekunder bereaksi kemungkinan akan terjadi *crosslink* dari *alkyd resin* yang ditandai dengan peningkatan viskositas larutannya.

Hasil perhitungan dengan menggunakan model sistem larutan ideal diperoleh nilai k_3 dan k_4 untuk reaksi esterifikasi yang dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Data konstanta kecepatan reaksi

T (K) Alk	T (K) Est	k_3	k_4
493	433	0,0728	0,2457
	453	0,0495	0,6195
	473	0,0862	0,668
513	433	0,0806	0,3612
	453	0,0946	0,7897
	473	0,1597	0,8886
533	433	0,1236	0,7638
	453	0,1232	0,6634
	473	0,154	0,8039

Tabel 1 menunjukkan pengaruh dari rasio reaktan, suhu alkoholisis dan suhu esterifikasi terhadap nilai k_3 dan k_4 . Semua data dari Tabel 1 menunjukkan bahwa nilai k_4 lebih besar dari nilai k_3 , artinya bahwa reaksi pembentukan produk lebih dominan daripada reaksi sebaliknya. Hal ini sesuai dengan Persamaan 4 yaitu pembentukan ester maleic (*alkyd resin*) lebih dominan.

Pada Tabel 1 juga menunjukkan semakin besar suhu alkoholisis nilai k_4 semakin besar. Kenaikan suhu alkoholisis akan menaikkan produk monogliserida (Nouredini, et al., 2004). Konsentrasi monogliserida yang besar akan mempercepat reaksi pembentukan *alkyd resin*.

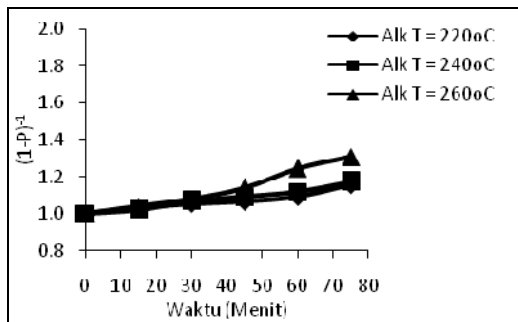
Berdasarkan data konstanta kecepatan reaksi yang dihasilkan yang ditunjukkan pada Tabel 1 dapat ditentukan persamaan konstanta kecepatan reaksi. Persamaan yang dihasilkan adalah sebagai berikut :

$$k_3 = 4,593 \exp \left(\frac{-1791,1}{T} \right)$$

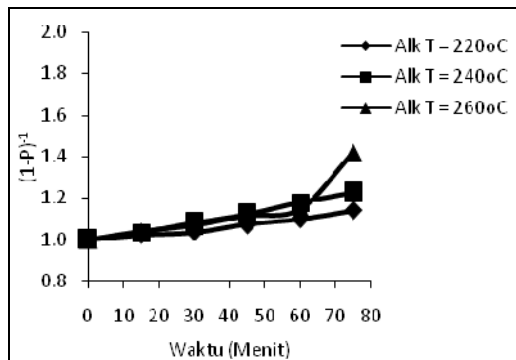
$$k_4 = 992,275 \exp \left(\frac{-3359,3}{T} \right)$$

b. Pengaruh Suhu Alkoholisis Terhadap Derajat Polimerisasi *Alkyd Resin*

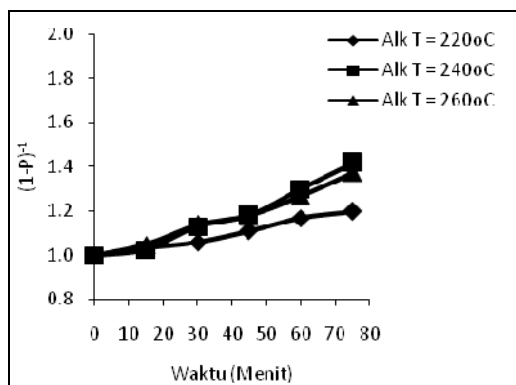
Variabel yang digunakan pada penelitian ini adalah pengaruh suhu alkoholisis pada perbandingan ekuivalen $[OH/COOH] = 1,5$. Suhu alkoholisis yang digunakan adalah 220°C - 260°C. Hal ini berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Jayanudin (2009). Kecepatan pengadukan setelah dilakukan kalibrasi adalah 1100 rpm sehingga efek transfer massa dapat diabaikan dan yang mengontrol adalah reaksi kimia, hal ini sesuai dengan pernyataan Gangadwala, et al. (2003) bahwa pengaruh transfer massa dapat diabaikan jika kecepatan pengadukan diatas 1000 rpm.



(a)



(b)



(c)

Gambar 2. Pengaruh suhu alkoholisis terhadap derajat polimerisasi *alkyd resin* untuk suhu reaksi esterifikasi (a) 160°C, (b) 180°C dan (c) 200°C.

Pada Gambar 2 menunjukkan hubungan yang linier antara suhu dan waktu reaksi dengan derajat polimerisasi. Hal ini terjadi karena semakin lama waktu reaksi maka extent of reaction atau konversi yang dihasilkan semakin besar. Pengaruh suhu reaksi alkoholisis terhadap derajat polimerisasi dari Gambar 2 menunjukkan bahwa pada suhu alkoholisis 260°C mempunyai derajat polimerisasi lebih tinggi dibandingkan dengan suhu alkoholisis 220°C dan 240°C. Pada suhu alkoholisis 260°C pemutusan gugus hidroksil primer dan sekunder dari gliserol semakin besar sehingga pertukaran gugus hidroksil dan ester dari trigliserida semakin besar.

Efek suhu dan pengadukan terhadap derajat solubilitas gliserol dalam trigliserida sebagai interaksi

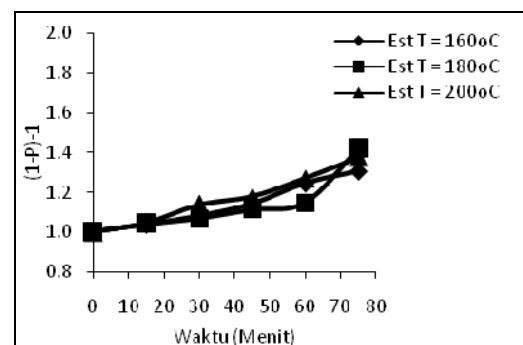
antar dua fasa memberikan pengaruh pada reaksi gliserolisis. Pada suhu ruang, solubilitas gliserol dalam trigliserida kurang dari 5 (%-b), tetapi solubilitas gliserol akan meningkat sekitar 45-55 (%-b) pada suhu sekitar 250°C (Noureddini, et al., 2004). Peningkatan solubilitas akan meningkatkan kontak antara gliserol dan trigliserida sehingga dapat meningkatkan terbentuknya produk yaitu monogliserida.

Pada reaksi esterifikasi secara umum diperoleh konsentrasi hidroksil yang lebih kecil dari reaksi alkoholisis 220°C dan 240°C dengan suhu esterifikasi yang sama. Hasil ini menandakan jumlah monogliserida hasil reaksi alkoholisis sangat mempengaruhi jumlah konsentrasi hidroksil yang dihasilkan. Jika jumlah monogliserida semakin besar maka jumlah gugus hidroksil semakin banyak sehingga akan meningkatkan jumlah tumbukan antara gugus hidroksil dengan molekul-molekul *maleic anhydride* yang terjadi dalam satuan volum campuran reaksi tiap detik dan akan memperbesar kecepatan reaksinya.

Kecepatan reaksi dapat ditentukan dengan mengukur kecepatan pengurangan reaktan dalam campuran, peningkatan suhu akan meningkatkan faktor energi sehingga fraksi tumbukan yang energi tumbukannya lebih besar dari sejumlah energi aktivasi (Solomons, 1983). Peningkatan suhu pada reaksi esterifikasi membuat gerakan molekul hidroksil semakin cepat sehingga kemungkinan terjadinya tumbukan dengan molekul *maleic anhydride* semakin besar.

c. Pengaruh Suhu Esterifikasi Terhadap Derajat Polimerisasi *Alkyd Resin*

Pengaruh suhu esterifikasi terhadap derajat polimerisasi alkyd resin pada suhu alkoholisis 260°C dapat dilihat pada Gambar 3 berikut.



Gambar 3. Pengaruh suhu esterifikasi terhadap derajat polimerisasi pada suhu alkoholisis 260°C.

Pada Gambar 3 menunjukkan bahwa derajat polimerisasi terbesar diperoleh pada suhu esterifikasi 180°C. Hal ini menunjukkan bahwa konversi terbesar didapat pada suhu esterifikasi 180°C, sedangkan pada suhu 200°C didapat konversi yang lebih kecil dibandingkan suhu 180°C, karena pada suhu 200°C mendekati titik didih *maleic anhydride* sehingga

sebagian *maleic anhydride* sudah menguap mengakibatkan terjadinya penurunan konversi.

Stevens, M.P., 1989, *Polymer Chemistry: An Introduction*, 2nd ed., Oxford University Press, inc.

Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian, derajat polimerisasi yang dihasilkan berbanding lurus dengan suhu reaksi alkoholisis. Derajat polimerisasi tertinggi didapat pada suhu alkoholisis 260°C dan pada suhu esterifikasi 180°C sebesar 1,418.

Daftar Pustaka

- Aigbodian, A.I dan Okieimen, F.E., 2001, An Investigation of the Utilisation of African Locustbean Seed Oil in the Preparation of Alkyd Resins, *Industrial Crops and Product* 13: 29-34
- Bobalek, E.G dan Chiang, M.T., 1964, Synthesis and Properties of Some Alkyd og More Complex Carboxyl Functionality, *J.App. Polym. Sci.* 8, 1147-1168
- Bobalek, E.G., Moore, E.R., Levy, S.S., dan Lee, C.C., 1964, Some Implication of Gel Point Concept to The Chemistry of Alkyd Resin. *J.Appl. Polym. Sci*, 8, 625-657.
- Fisher L.A., Hayward, G.R., 1998, The Basic of Resin Technology, No.10, *Oil and Coulor Chemist Association*, Wembley
- Gangadwala, J., Mankar, S, dan Mahajani, S., 2003, Esterification of Acetic acid with Butanol in the Presence of Ion-Exchange as Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 2146-2155.
- Hlaing, N.N dan Oo, M.M., 2008, Manufacture of Alkyd Resin from Castor Oil, *Proceeding of Word Academy of Science, Engineering & Technology*, Vol 36.
- Ikhuoria, E.U., Maliki, M., Okieimen, F.E., Aigbodian, A.I., Obaze, E.O., Bakare, I.O., 2007, Synthesis and Characteristion of Chlorinated Rubber Seed Oil Alkyd Resin, *Progress in Organic Coating*, Vol. 59, 134-137
- Jayanudin, 2009, Model Kinetika Reaksi Konsektif Alkoholisis Minyak Jagung dan Esterifikasi Maleic Anhydride Menjadi Alkyd Resin, *Laporan Thesis Universitas Gajah Mada*, Yogyakarta.
- Jones, F.N., 1983, *Alkyd Resin*, North Dakota State University, Fargo, USA.
- Martens, C.R., 1961, *Alkyd Resins*, Reinhold Publishing Corp, New York.
- Noureddini, H., Harkey, D.W., dan Gutsman, M.R., 2004, A Continuous Process for the Glycerolysis of Soybean Oil, *JAACS*, vol. 81, no. 2.
- Sandler, S.R., 1994, *Polymer Syntheses*, Vol. 2nd ed, pp.157-187, Academic Press, Inc., California.
- Solomon, T.W.G., 1983, *Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York